

PRODUCTION OF PERFLUOROCARBON POLYMER HAVING SULFONIC ACID FUNCTIONAL GROUP

Publication number: JP60250009

Publication date: 1985-12-10

Inventor: MIYAKE HARUHISA; WATAKABE ATSUSHI; ODA YOSHIO

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: *B01J47/00; C08F2/24; C08F214/26; C08F216/14; C08J5/22; B01J47/00; C08F2/12; C08F214/00; C08F216/00; C08J5/20; (IPC1-7): B01J47/00; C08F2/24; C08F214/26; C08F216/14; C08J5/22*

- european:

Application number: JP19840104489 19840525

Priority number(s): JP19840104489 19840525

Report a data error here

Abstract of JP60250009

PURPOSE: To obtain the titled perfluorocarbon polymer of a high ion exchange capacity, by emulsion-copolymerizing a sulfonic acid functional group-containing perfluorocarbon monomer with C₂F₄ by irradiation with ultrasonic waves in the presence of a fluorine-containing emulsifier. **CONSTITUTION:** A sulfonic acid functional group-containing perfluorocarbon monomer is emulsified in an aqueous medium by irradiation with ultrasonic waves in the presence of a fluorine-containing emulsifier and then emulsion-copolymerized with tetrafluoroethylene to form a perfluorocarbon copolymer having a high content of said perfluorocarbon monomer. It is usually desirable that the ratio between the monomers used is selected so that the rate of copolymerization of said perfluorocarbon monomer may be 20wt% or above.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-250009

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月10日

C 08 F 214/26

B 01 J 47/00

C 08 F 2/24

216/14

C 08 J 5/22

1 0 1

7349-4J

D-8017-4G

7102-4J

6946-4J

7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボン重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭59-104489

⑰ 出 願 昭59(1984)5月25日

⑱ 発 明 者 三 宅 晴 久 横浜市緑区東本郷町885-177
⑲ 発 明 者 渡 健 淳 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑳ 発 明 者 小 田 吉 男 横浜市保土ヶ谷区上菅田町435
㉑ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

明 細 書

1 発明の名称

スルホン酸型官能基を有するパーフルオロ
カーボン重合体の製造方法

2 特許請求の範囲

1. 水性媒体中で重合開始源の作用によりスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとテトラフルオロエチレンとを乳化共重合せしめる方法において、含フッ素乳化剤を用い且つ超音波を照射して水性媒体中にスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーを乳化させた後に乳化共重合を行い、上記スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーが高割合で共重合したパーフルオロカーボン重合体を生成せしめることを特徴とするスルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボン重合体の製造方法。

2. スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの共重合割合が20重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボン重合体の製造方法に関し、更に詳しく言えば、水性媒体中の乳化共重合によりスルホン酸型モノマーの含有割合の高い、即ち高イオン交換容量のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体を製造し得る新規な方法に関する。

従来、テトラフルオロエチレンの如き含フッ素モノマーの水性媒体中乳化重合においては、 $C_2F_{10}OONH_4$ 、 $C_2F_{17}OONH_4$ などのパーフルオロカルボン酸型乳化剤を用いる重合系が採用されている。 $CF_3-CF_2O(CF_2)_2COOCH_3$ の如きカルボン酸型官能基を有するモノマーと C_2F_4 などの共重合においても、同様のパーフルオロカルボン酸型乳化剤が用いられており、水性媒体中乳化共重合により高イオン交換容量のパーフルオロカーボン重合体が円滑有利に製造されている。

一方、 $CF_3-CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_3F$ の如きスル

CF_3

ホン酸型官能基を有するモノマーと C_3F_4 などとの共重合において、高イオン交換容量を達成するためには、重合媒体を使用しない塊状重合、あるいはトリクロロトリフルオロエタンの如きフッ素系溶剤を媒体とする溶液重合が採用されている。スルホン酸型モノマーと C_3F_4 などの共重合に水性媒体中乳化重合を採用する方法は、文献上では一般に知られている。然るに、本発明者の研究によれば、従来のパーフルオロカルボン酸型乳化剤を用いた通常的水性媒体中乳化重合においては、イオン交換容量が極めて低いものしか得られず、陽イオン交換膜原料として用いる場合の少なくとも0.5ミリ当量/グラム乾燥樹脂を達成することが非常に難しいことが判明した。

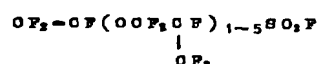
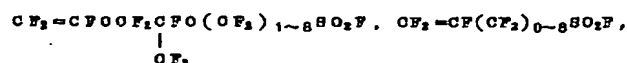
本発明者は、上記の如き問題点の認識に基づいて、水性媒体中の乳化共重合により高イオン交換容量のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体を製造可能な手段を提供すべく、種々の研究、検討を重ねた結果、次のような興味深い知

見を得るに至つた。即ち、含フッ素乳化剤を用い且つ超音波を照射して水性媒体中にスルホン酸型モノマーを乳化させた後に、テトラフルオロエチレンとの乳化共重合を行うことにより、円滑有利に高イオン交換容量のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体を製造可能であるという新規知見を得たものである。

かくして、本発明は、前記知見に基づいて完成されたものであり、水性媒体中で重合開始源の作用によりスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとテトラフルオロエチレンとを乳化共重合せしめる方法において、含フッ素乳化剤を用い且つ超音波を照射して水性媒体中にスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーを乳化させた後に乳化共重合を行い、上記スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーが高割合で共重合したパーフルオロカーボン重合体を生成せしめることを特徴とするスルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボン重合体の製造方法を新規に提供す

るものである。

本発明において採用されるスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとしては、従来より公知乃至周知のものなどが広範囲にわたつて例示され得る。好適なものとしては、一般式 $CF_2=CF-(OCF_2CFX)_1-(O)_q-(CF_2)_n-(OCF_2CFX)_m-A$ (式中、1は0~3、nは0~3、mは0~12、qは0又は1であり、Xは-F又は- CF_3 であり、X'は-F又は- CF_3 であり、Aはスルホン酸型官能基である)で表わされるフルオロビニル化合物が例示される。通常は入手容易性などの点から、X及びX'は- CF_3 、1は0又は1、nは0、mは0~8、qは0又は1であり、またAは共重合反応性などから- SO_2F が好ましい。かゝるフルオロビニル化合物の好ましい代表例としては、 $CF_2=CF-(OCF_2CF_2)_1\sim 8SO_2F$ 、



などがあげられる。

本発明においては、テトラフルオロエチレンと上述の如きスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとが水性媒体中で乳化共重合せしめられるが、スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーを二種以上で利用できるだけでなく、これらモノマーの他に、他の成分、例えばカルボン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマー、 $CF_2=CFOR_f$ (R_f は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基を示す)、あるいは $CF_2=CF-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF(CF_2)_1\sim 4OCF=CF_2$ の如きジビニルモノマーなどの一種又は二種以上を併用することもできる。而して、本発明においては、水性媒体中の乳化共重合によりスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーが高割合で共重合したパーフルオロカーボン重合体を目的としているので、通常は該スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの共重合割合が20重量%以上であるパーフルオロカーボン重

合体を生成せしめるべく、上記各種モノマーの使用割合を適定するのが望ましい。特に、スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの共重合割合が25～60重量％程度のパーフルオロカーボン重合体を生成せしめるべく、適定されるのが好ましい。

本発明においては、含フッ素乳化剤を用い且つ超音波を照射して水性媒体中にスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーを乳化せしめることが重要である。このようにして乳化せしめた後に、テトラフルオロエチレン及び必要に応じて採用される他のモノマーとの乳化共重合が行われる。含フッ素乳化剤としては、従来よりテトラフルオロエチレンその他の含フッ素モノマーの水性媒体中乳化重合において採用されているパーフルオロカルボン酸型乳化剤などが、特に限定されることなく、広範囲にわたって使用され得る。例えば、パーフルオロアルキル基を含有するカルボン酸あるいはスルホン酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウ

ム塩の如き界面活性剤化合物が例示され、その他パーフルオロポリエーテル鎖を含む化合物からなる界面活性剤化合物なども例示され得る。かかる含フッ素乳化剤は、通常は水性媒体中0.001～5重量％、好ましくは0.05～2.0重量％程度の濃度で使用され得る。

而して、超音波照射による乳化は、通常は0.1～1000 KHz、好ましくは1～100 KHzの周波数の超音波を、1～120分間、好ましくは10～60分間程度照射することによつて行われる。更に、スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの水性媒体中への乳化に当つては、上記の含フッ素乳化剤を添加する。そして、後述の如き乳化共重合において通常添加使用される緩衝剤、分子量調整剤などの各種添加剤は、超音波照射前に添加してもよいし照射後に添加してもよい。なお、照射時の撹拌条件は特に限定される理由はなく、また特に撹拌しなくてもさしつかえない。本発明における含フッ素乳化剤添加下且つ超音波照射下による乳

化について、その他の条件、操作などについては、特に限定されず広範囲にわたって採用され、例えば温度については5～90℃程度が採用され得る。

本発明においては、上記の如く水性媒体中にスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーを乳化させた後に、テトラフルオロエチレン及び必要に応じて採用される他のモノマーとの乳化共重合を行うが、この乳化共重合反応の条件などは従来より公知乃至周知の条件などが広範囲にわたって採用され得る。

本発明のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体をイオン交換膜として使用する場合には、そのイオン交換容量は、0.5～2.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂という広い範囲から選択されるが、以下に述べる如き条件を採用することにより、イオン交換容量を大きくしても、生成共重合体の分子量を高くでき、従つて共重合体の機械的性質や耐久性は低下することはないのである。イオン交換容量は、上記の範囲でも、共重

合体の種類に応じて異なるが、好ましくは0.7ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上、特に0.8ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上の場合が、イオン交換膜としての機械的性質及び電気化学的性能上好ましい。また、本発明で得られるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の分子量は、イオン交換膜としての機械的性能及び製膜性と関係するので重要であり、 T_g の値で表示すると、150℃以上、好ましくは170～340℃、特に180～280℃程度とするのが好適である。

本明細書中において「 T_g 」なる言葉は、次のように定義されるものである。即ち、共重合体の分子量に關係する容量流速100 $\text{cm}^3/\text{秒}$ を示す温度が T_g と定義される。ここにおいて容量流速は、共重合体を30 kg/cm^2 加圧下、一定温度の径1 mm 、長さ2 mm のオリフィスから熔融流出せしめ、流出する共重合体量を $\text{cm}^3/\text{秒}$ の単位で示したものである。尚、「イオン交換容量」は、次のようにして求めた。即ち、B型

の陽イオン交換樹脂膜を、1 N の HCl 中で60℃、5時間放置し、完全にR型に転換し、HClが残存しないように水で充分洗浄した。その後、このR型の膜0.5gを、0.1 N の NaOH 25 ml に水を25 ml 加えてなる溶液中に、室温で2日間静置した。次いで膜をとり出して、溶液中のNaOHの量を0.1 N の HCl で逆滴定することにより求めるものである。

本発明においては、スルホン酸型モノマーなど官能性単量体とテトラフルオロエチレンとの共重合反応を、水性媒体の使用量を水性媒体/官能性単量体の重量比で20/1以下にし、好ましくは10/1以下に制御して実施することが好適である。水性媒体の使用量が多すぎる場合には、共重合反応速度が低下し、高い共重合体収量を得るために長時間を要することになる。また、水性媒体が多すぎると高イオン交換容量にした場合に高い分子量を達成するのが難しくなる。更に水性媒体の多量使用には、次の如き難点が認められる。例えば、反応装置の大型化

あるいは共重合体分離回収など作業操作面の不利があげられる。

次に、本発明においては、2 kg/cm²以上の共重合反応圧力を採用することが好適である。共重合反応圧力が低くすぎる場合には、共重合反応速度を実用上満足し得る高さに維持することが困難であり、高分子量の共重合体の形成に難点が認められる。又、共重合反応圧力が低くすぎると、生成共重合体のイオン交換容量が高くなり、含水量増大などによる機械的強度、イオン交換性能の低下傾向が増大することになる。尚、共重合反応圧力は、工業的实施における反応装置上又は作業操作上などを考慮して、50 kg/cm²以下から選定されるのが望ましい。かかる範囲よりも高い共重合反応圧力の採用は可能であるが、本発明の目的を比例的に向上せしめ得るものではない。従つて、本発明においては、共重合反応圧力を2~50 kg/cm²、好ましくは4~30 kg/cm²の範囲から選定するのが最速である。

本発明の共重合反応に際しては、前記反応条件の他の条件や操作は、特に限定されることなく広い範囲にわたつて採用され得る。例えば、共重合反応温度は、重合開始源の種類や反応モル比などにより最適値が選定され得るが、通常は余りに高温度や低温度は工業的实施に対して不利となるので、20~90℃、好ましくは30~80℃程度から選定される。

而して、本発明において重合開始源としては、前記の好適な反応温度において高い活性を示すものを選定するのが望ましい。例えば、室温以下でも高活性の電離性放射線を採用することもできるが、通常はアゾ化合物やパーオキシ化合物を採用する方が工業的实施に対して有利である。本発明で好適に採用される重合開始源は、前記共重合反応条件下に20~90℃程度で高活性を示すジコハク酸パーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジベンタフルオロプロピオニルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、2,2'-アゾ

ビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノワレリアン酸)、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ化合物、ヒューチルパーオキシイソブチレート、ヒューチルパーオキシビバレート等のパーオキシエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物及びそれらのレドックス系等である。

本発明においては、重合開始剤濃度は、全モノマーに対して0.0001~3重量%、好ましくは0.001~2重量%程度である。開始剤濃度を下げることによつて、生成共重合体の分子量を高めることが可能であり、高イオン交換容量を保持することが可能である。開始剤濃度を余りに高くすると、分子量の低下傾向が増し、高イオン交換容量で高分子量の共重合体の生成

に対して不利となる。

その他通常の水性媒体中乳化共重合において用いられる界面活性剤、分散剤、緩衝剤、分子量調整剤等を添加することもできる。又、本発明における共重合反応を阻害しないもので、連鎖移動の少ないものであれば、例えばフロン系溶媒として知られている弗素化系又は弗素化塩素化系飽和炭化水素等の不活性有機溶媒を添加することもできる。

而して、本発明においては、生成共重合体濃度を40重量%以下、好ましくは30重量%以下に制御して実施するのが好適である。余りに高濃度にすると、共重合体組成の不均一性の増大、ラテックスの分散破壊などの難点が認められる。

本発明のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、適宜手段にて製膜され得る。例えば、必要により官能基を加水分解でスルホン酸基に転換するが、かかる加水分解処理は製膜前でも製膜後でも可能である。通常は製膜後に加水分

解処理の方が望ましい。製膜手段には種々のものが採用可能であり、例えば加熱熔融成形、ラテックス成形、適当な溶液に溶解させての注型成形など公知乃至周知の方法を適宜採用し得る。更に、異なるイオン交換容量を有する膜或いはカルボン酸基等の異なる官能基を有する膜と2層以上に積層することも可能である。また、クロス、繊維、不織布等による補強を加えることもできる。

本発明のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からのイオン交換膜は、種々の優れた性能を有するため、各種分野、目的、用途などに広範囲に採用され得る。例えば、拡散透析、電解還元、燃料電池の隔膜などとして、特に耐蝕性が要求される分野で好適に使用される。なかでも、アルカル電解用の陽イオン選択性隔膜として使う場合には、カルボン酸型膜との積層膜などにおいて高い性能を発揮し得るものである。例えば、上記のような陽イオン交換樹脂膜にて、陽極と陰極とを区画して陽極室と陰極室

とを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して電解し、陰極室から水酸化アルカリを得る所謂二室型槽の場合でも、2規定以上の濃度の塩化ナトリウム水溶液を原料にして5~50 A/cm²の電流密度で電解することにより、30%以上の高濃度の水酸化ナトリウムが高い電流効率と低い槽電圧で長期にわたって安定して製造できる。

次に、本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、かかる説明によつて本発明が限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

イオン交換水 100 g に $C_8F_{17}COONH_4$ の 0.2 g、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ の 0.50 g、 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ の 0.29 g を溶解させ、更に $OF_2-OF_2O-CF_2-CF_2O-(CF_2)_2SO_2F$ を 2.0 g 加えた。次

に超音波を15分間照射した。超音波発生装置は日本精機 US600 を使用した。該液に $(NH_4)_2B_2O_5$ を 0.026 g を加え、内容積 0.2 L のステンレ

ス製耐圧反応容器に仕込み、液体窒素で充分脱気した後57℃とし、テトラフルオロエチレンを11 kg/cm²迄仕込み重合を開始させた。反応中は系外よりテトラフルオロエチレンを導入し圧力を一定に保持した。8時間後に未反応のテトラフルオロエチレンをバージして重合を終了させ、得られたラテックスを凝集し、洗浄、乾燥を行なつて11.7 gの共重合体を得た。該共重合体のイオン交換容量は1.08 meq/gであつた。該共重合体を230℃でプレス製膜すると強靱なフィルムが得られ、25%力性ソーダ水溶液で加水分解するとスルホン酸型イオン交換膜が得られた。

次に超音波を照射することをしない以外は同様にして重合、後処理を行なつた所、得られた共重合体中にイオン交換容量は測定されなかつた。

実施例 2

実施例 1 と同様超音波を照射して乳化を行なつた後耐圧反応容器に移しテトラフルオロエチレンの重合圧力を8 kg/cm²とする以外は同

様に重合を行なつた。

8時間後に2.2gの共重合体を得た。該共重合体のイオン交換容量は1.28 meq/gであつた。該共重合体を200℃でプレス製膜すると良好なフィルムが得られ、加水分解してスルホン酸型イオン交換膜が得られた。

次に超音波を照射することをしない以外は同様にして重合後処理を行なつた所、得られた共重合体のイオン交換容量は0.01 meq/gであつた。

実施例3

実施例1において、乳化剤を $C_{12}F_{25}COONH_4$ 0.5gとし、超音波を60分間、液を冷却しながら照射すること以外は同様にして操作を行ない、重合反応を行なつた。
得られた共重合体のイオン交換容量は1.13 meq/gであつた。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一